

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月16日

出願番号

Application Number:

特願2002-207208

[ST.10/C]:

[JP2002-207208]

出願人

Applicant(s):

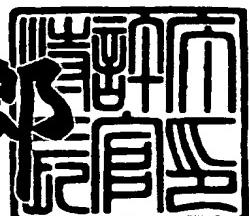
株式会社デンソー

株式会社豊田中央研究所

2003年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036801

【書類名】 特許願

【整理番号】 NZ-78470

【提出日】 平成14年 7月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/495

【発明の名称】 圧電磁器組成物及びその製造方法並びに圧電素子及び誘電素子

【請求項の数】 21

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 野々山 龍彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 長屋 年厚

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 斎藤 康善

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 鷹取 一雅

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 高尾 尚史

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 本間 隆彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105519

【包括委任状番号】 0008748

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電磁器組成物及びその製造方法並びに圧電素子及び誘電素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $\{L_i_x (K_{1-y} N a_y)_{1-x}\} (N b_{1-z-w} T a_z S b_w)$  ○<sub>3</sub>で表され、かつx, y, z, wがそれぞれ $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$ の組成範囲にあることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】 請求項1において、上記一般式における上記xの範囲は、 $0 < x \leq 0.2$ であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項3】 請求項1において、上記一般式における上記xの値は、 $x = 0$ であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記一般式における上記yの範囲は、 $0 < y \leq 1$ であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項において、上記一般式における上記yの値は、 $y = 0$ であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、圧電d<sub>31</sub>定数が30pm/V以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、圧電g<sub>31</sub>定数が $7 \times 10^{-3}$ Vm/N以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数K<sub>p</sub>が0.3以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が0.09以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、比誘電率が400以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、キュリー温度T<sub>c</sub>が200℃以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

物。

【請求項12】 請求項1～5のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、圧電 $d_{31}$ 定数が30pm/V以上で、かつキュリー温度Tcが200°C以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項13】 請求項1～5のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、圧電 $g_{31}$ 定数が $7 \times 10^{-3}$ mVm/N以上で、かつキュリー温度Tcが200°C以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項14】 請求項1～5のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数Kpが0.3以上で、かつキュリー温度Tcが200°C以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項15】 請求項1～5のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が0.09以下で、かつキュリー温度Tcが200°C以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項16】 請求項1～5のいずれか1項において、上記圧電磁器組成物は、圧電 $d_{31}$ 定数が30pm/V以上で、かつ電気機械結合係数Kpが0.3以上で、かつキュリー温度Tcが200°C以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項17】 一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)_O_3$ で表され、かつx, y, z, wがそれぞれ $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$ の組成範囲にある圧電磁器組成物よりなる粉末を成形し、焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【請求項18】 リチウムを含有してなる化合物と、ナトリウムを含有してなる化合物と、カリウムを含有してなる化合物と、ニオブを含有してなる化合物と、タンタルを含有してなる化合物と、アンチモンを含有してなる化合物とを混合、焼成することにより請求項1～16のいずれか1項に記載の圧電磁器組成物を得ることを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【請求項19】 請求項18において、上記リチウムを含有する化合物は $Li_2CO_3$ であり、ナトリウムを含有してなる化合物は $Na_2CO_3$ であり、カリウムを含有してなる化合物は $K_2CO_3$ であり、ニオブを含有してなる化合物は $Nb$

$Ta_2O_5$  であり、タンタルを含有してなる化合物は  $Ta_2O_5$  であり、アンチモンを含有してなる化合物は  $Sb_2O_5$  または  $Sb_2O_3$  であることを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【請求項20】 請求項1～16のいずれか1項に記載の圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子。

【請求項21】 請求項1～16のいずれか1項に記載の圧電磁器組成物よりなる誘電体を含有することを特徴とする誘電素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【技術分野】

本発明は、組成物中に鉛を含有しない圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに該圧電磁器組成物を材料とする圧電素子及び誘電素子に関する。

##### 【0002】

##### 【従来技術】

従来より、圧電磁器組成物としては、鉛を含んだPZT ( $PbTiO_3 - PbZrO_3$ ) 成分系磁器が用いられてきた。上記PZTは、大きな圧電性を示し、かつ長期安定性に優れた高い機械的品質係数を有しており、センサ、アクチュエータ、フィルター等の各用途に要求される様々な特性の材料を容易に作製できるからである。

また、上記PZTは高い比誘電率を有するため、コンデンサ等としても利用することができる。

##### 【0003】

ところが、上記PZTから成る圧電磁器組成物は、優れた特性を有する一方で、その構成元素に鉛を含んでいるため、PZTを含んだ製品の産業廃棄物から有害な鉛が溶出し、環境汚染を引き起こすおそれがあった。そして、近年の環境問題に対する意識の高まりは、PZTのように環境汚染の原因となりうる製品の製造を困難にしてきた。そのため、組成中に鉛を含有しない圧電磁器組成物の開発が求められ、一般式 ( $K_{1-x}Na_xNbO_3$  (但し、 $0 < x < 1$ ) で表される圧電磁器組成物が注目されてきた。

## 【0004】

## 【解決しようとする課題】

しかしながら、上記一般式  $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$  (但し、 $0 < x < 1$ ) で表される圧電磁器組成物は焼成が困難であるため、ホットプレス焼成を行う必要がある。そのため、製造コストが高くなるという問題があった。

さらに、上記一般式で表される圧電磁器組成物には、圧電  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$  及びキュリー温度  $T_c$  等の特性が低いという問題があった。そのため、例えば高い圧電定数  $d_{31}$  定数、電気機械結合係数  $K_p$  を必要とする圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等の圧電素子への適用が困難であった。また、キュリー温度  $T_c$  が低いため、高温度環境下における圧電特性が劣化するという問題があった。

## 【0005】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、鉛を含まず、常圧にて焼成が可能であり、圧電  $d_{31}$  定数等の圧電磁器組成物特有の特性のうち少なくとも 1 つが従来より優れた圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに該圧電磁器組成物を利用した圧電素子及び誘電素子を提供しようとするものである。

## 【0006】

## 【課題の解決手段】

第 1 の発明は、一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)$   $O_3$  で表され、かつ  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にあることを特徴とする圧電磁器組成物にある（請求項 1）。

## 【0007】

上記第 1 の発明の圧電磁器組成物は、上記の一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)$   $O_3$  で表されるように、組成物中に鉛を含有していない。

そのため、上記圧電磁器組成物は、該圧電磁器組成物の廃棄物等から有害な鉛

が自然界に流出することがなく、安全である。

## 【0008】

また、上記圧電磁器組成物は、上記の一般式における $x, y, z, w$ がそれぞれ上記の範囲にある。そのため、上記圧電磁器組成物は、圧電 $d_{31}$ 定数、電気機械結合係数 $K_p$ 、圧電 $g_{31}$ 定数、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、誘電損失 $\tan\delta$ 、キュリー温度 $T_c$ のいずれか1つ以上が優れたものとなる。

## 【0009】

また、上記圧電磁器組成物は、上記の一般式における $z$ の範囲が $0 < z \leq 0.4$ 、かつ $w$ の範囲が $0 < w \leq 0.2$ であり、 $T_a$ 及び $S_b$ を必須成分として含有している。そのため、上記圧電磁器組成物は焼成時に緻密化し易く、常圧下での焼成によっても充分に緻密化することができる。これは、 $T_a$ 及び $S_b$ を上記の範囲内において必須成分とすることにより、焼成温度が低下すると共に、 $T_a$ 及び $S_b$ が焼成助剤の役割を果たし、空孔の少ない焼成を可能とするからである。そのため、従来のようにホットプレス焼成を行う必要がなく簡単かつ低成本に上記圧電磁器組成物を作製できる。また、上記圧電磁器組成物の誘電損失 $\tan\delta$ の安定性を向上させることができる。

## 【0010】

このように、上記圧電磁器組成物は、環境に対して安全で、常圧にて焼成が可能であり、かつ高性能な圧電素子又は誘電素子等の材料として利用することができる。

なお、上記第1の発明における圧電磁器組成物は、圧電特性を有する磁器組成物に限らず、誘電特性を有する誘電磁器組成物をも含む概念である。

## 【0011】

第2の発明は、一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ で表され、かつ $x, y, z, w$ がそれぞれ $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2$ の組成範囲にある圧電磁器組成物よりなる粉末を成形し、焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法にある（請求項17）。

## 【0012】

上記圧電磁器組成物よりなる粉末を用いて成形した成形体は、常圧下にて焼成することができる。そのため、簡単かつ低コストにて焼成を行うことができる。そして、上記焼成後に得られる圧電磁器組成物は、鉛を含有せず、圧電  $d_{31}$  定数等の圧電磁器組成物特有の特性に優れたものとなる。そのため、高性能な圧電素子又は誘電素子等の材料として利用することができる。

## 【0013】

第3の発明は、リチウムを含有してなる化合物と、ナトリウムを含有してなる化合物と、カリウムを含有してなる化合物と、ニオブを含有してなる化合物と、タンタルを含有してなる化合物と、アンチモンを含有してなる化合物とを混合、焼成することにより請求項1～16のいずれか1項に記載の圧電磁器組成物を得ることを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法にある（請求項18）。

## 【0014】

上記第3の発明においては、上記のごとく、リチウムを含有してなる化合物と、ナトリウムを含有してなる化合物と、カリウムを含有してなる化合物と、ニオブを含有してなる化合物と、アンチモンを含有してなる化合物とを混合、焼成する。

これにより上記第1の発明の圧電磁器組成物を容易に得ることができる。

## 【0015】

また、上記焼成時には、常圧下にて上記圧電磁器組成物を焼成することができる。そして、上記焼成後に得られる圧電磁器組成物は、鉛を含有せず、圧電  $d_{31}$  定数等の圧電磁器組成物特有の特性に優れたものとなる。そのため、高性能な圧電素子又は誘電素子等の材料として利用することができる。

## 【0016】

第4の発明は、第1の発明の圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子にある（請求項20）。

## 【0017】

上記第4の発明の圧電素子は、第1の発明（請求項1）の圧電磁器組成物よりなる圧電体を有している。そのため、上記圧電素子は、鉛を含有せず、環境に対して安全である。

また、上記圧電素子は、上記圧電磁器組成物が有する、圧電 $d_{31}$ 定数等の圧電磁器組成物特有の特性が優れるという性質をそのまま利用することができる。そのため、上記圧電素子は、感度の高い圧電センサ素子、高い電気機械エネルギー変換効率を有する圧電振動子及びアクチュエータ素子等の優れた圧電素子として利用することができる。

## 【0018】

第5の発明は、第1の発明の圧電磁器組成物よりなる誘電体を有することを特徴とする誘電素子にある（請求項21）

## 【0019】

上記第5の発明の誘電素子は、第1の発明（請求項1）の圧電磁器組成物よりなる誘電体を有している。そのため、上記誘電素子は、鉛を含有せず、環境に対して安全である。また、上記誘電素子は、上記圧電磁器組成物が有する、比誘電率、誘電損失、誘電損失の長期安定性等の特性のいずれか1つ以上に優れるという性質をそのまま利用することができる。そのため、静電容量の大きいコンデンサ等の優れた誘電素子として利用することができる。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

本発明において、上記圧電磁器組成物は、一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)\}_{O_3}$  で表され、かつ  $x, y, z, w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にある。

ここで、 $x > 0.2, z > 0.4, w > 0.2, z = 0$  又は  $w = 0$  の場合には、上記圧電 $d_{31}$ 定数等の圧電磁器組成物に特有の特性が低下し、所望の特性を有する圧電磁器組成物を得ることができないおそれがある。

## 【0021】

また、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)\}_{O_3}$ において、 $z + w \leq 0.37$  であることが好ましい。

この場合には、上記圧電 $d_{31}$ 定数等の圧電磁器組成物に特有の特性を一層向上させることができる。

## 【0022】

上記圧電磁器組成物は圧電性及び誘電性を有し、圧電体としても誘電体としても用いることができる。具体的には、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として用いることができる。

## 【0023】

上記第1の発明（請求項1）において、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  の  $x$  の範囲は、 $0 < x \leq 0.2$  であることが好ましい（請求項2）。

この場合には、 $Li$  が必須成分となるので、上記圧電磁器組成物は、焼成時の焼成体の作製を一層容易に行うことができると共に、圧電特性をより向上させ、キュリー温度を一層高くすることができる。これは、 $Li$  を上記の範囲内において必須成分とすることにより、焼成温度が低下すると共に、 $Li$  が焼成助剤の役割を果たし、空孔の少ない焼成を可能とするからである。

## 【0024】

次に、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  の  $x$  の値は、 $x = 0$  とすることができる（請求項3）。

この場合には、上記一般式は  $(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  で表される。そしてこの場合には、上記圧電磁器組成物を作製する際に、その原料中に例えば  $Li_2CO_3$  のように、最も軽量な  $Li$  を含有してなる化合物を含まないので、原料を混合し上記圧電磁器組成物を作製するとき、原料粉の偏析による特性のばらつきを小さくすることができる。また、この場合には、高い比誘電率と比較的大きな圧電  $g$  定数を実現できる。

## 【0025】

また、上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$  における上記  $y$  の範囲は、 $0 < y \leq 1$  であることが好ましい。（請求項4）

この場合には、上記圧電磁器組成物の圧電  $g_{31}$  定数をさらに向上させることができる。また、上記  $y$  の範囲は、 $0.2 \leq y < 0.8$  であることがより好ましい。この場合には、上記圧電磁器組成物の圧電  $d_{31}$  定数及び電気機械結合係数  $K_p$

を一層向上させることができる。さらに好ましくは、 $0.4 \leq y \leq 0.6$  がよい。  
また、最も好ましくは、 $y = 0.5$  がよい。

## 【0026】

また、上記一般式において、上記  $y$  の値は  $y = 0$  とすることができる（請求項 5）。

この場合には、上記一般式は  $\{ (L_i x K)_{1-x} \} (N b_{1-z-w} T a_z S b_w) O_3$  で表される。そしてこの場合には、上記圧電磁器組成物は  $N a$  を含まず、上記圧電磁器組成物の誘電損失及び誘電損失の長期安定性に向上させることができる。

## 【0027】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電  $d_{31}$  定数が  $30 \text{ pm/V}$  以上であることが好ましい（請求項 6）。

この場合には、上記  $30 \text{ pm/V}$  以上という高い圧電  $d_{31}$  定数を活かして、上記圧電磁器組成物を感度の高い圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等等として利用することができる。

## 【0028】

上記圧電  $d_{31}$  定数が  $30 \text{ pm/V}$  未満の場合には、上記圧電磁器組成物を優れた感度を必要とする圧電素子に利用することができないおそれがある。

また、より感度の優れた圧電センサ特性又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電  $d_{31}$  定数は  $40 \text{ pm/V}$  以上であることがより好ましい。さらに好ましくは  $80 \text{ pm/V}$  以上がよい。さらに好ましくは、上記圧電  $d_{31}$  定数は  $100 \text{ pm/V}$  以上がよい。

## 【0029】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電  $g_{31}$  定数が  $7 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  以上であることが好ましい（請求項 7）。

この場合には、上記  $7 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$  以上という高い圧電  $g_{31}$  定数を活かして、上記圧電磁器組成物を昇圧比の優れた圧電トランス、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

## 【0030】

上記圧電 $g_{31}$ 定数が $7 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 未満の場合には、上記圧電磁器組成物を優れた昇圧比を必要とする圧電素子に利用することができないおそれがある。

また、さらに昇圧比の優れたものを得るために、上記圧電 $g_{31}$ 定数は $10 \times 10^{-3} \text{Vm/N}$ 以上であることがより好ましい。

## 【0031】

次に、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数 $K_p$ が0.3以上であることが好ましい（請求項8）。

この場合には、上記0.3以上という高い電気機械結合係数 $K_p$ を活かして、上記圧電磁器組成物を機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

## 【0032】

上記電気機械結合係数 $K_p$ が0.3未満の場合には、上記圧電磁器組成物を、上記機械エネルギーと電気エネルギーの優れた変換効率を必要とする圧電素子に利用することができなくなるおそれがある。

また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るために、上記電気機械結合係数 $K_p$ は0.34以上であることがより好ましい。さらに好ましくは0.4以上がよい。さらに好ましくは、上記電気機械結合係数 $K_p$ は0.5以上がよい。

## 【0033】

次に、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が0.09以下であることが好ましい（請求項9）。

この場合には、0.09以下という低い誘電損失を活かして、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブ

ザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

#### 【0034】

上記誘電損失が0.09を超える場合には、上記圧電磁器組成物を上記コンデンサ等誘電素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子等として利用することができないおそれがある。

また、上記誘電損失は0.035以下であることがより好ましい。

#### 【0035】

次に、上記圧電磁器組成物は、比誘電率が400以上であることが好ましい（請求項10）。

この場合には、上記400以上という高い比誘電率を活かして、上記圧電磁器組成物を静電容量の大きなコンデンサ等の誘電素子等として利用することができる。

上記比誘電率が400未満の場合には、静電容量が低下し、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子等として利用することができないおそれがある。

また、上記比誘電率は、430以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、600以上がよい。

#### 【0036】

次に、上記圧電磁器組成物は、キュリー温度Tcが200°C以上であることが好ましい（請求項11）。

この場合には、200°C以上という高いキュリー温度Tcを活かして、上記圧電磁器組成物を、例えば自動車のエンジン付近等のように100°Cを超える高温度の環境下にて利用することができる。

上記キュリー温度Tcが200°C未満の場合には、上記圧電磁器組成物を例えば自動車のエンジン付近のように高温の場所に用いると、その圧電d<sub>31</sub>定数や電気機械結合係数K<sub>p</sub>等の特性が低下するおそれがある。

また、上記キュリー温度Tcは250°C以上であることがより好ましい。

#### 【0037】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電d<sub>31</sub>定数が30pm/V以上で、かつキュリー温度Tcが200°C以上であることが好ましい（請求項12）。

この場合には、温度100°Cを超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物を感度の高いセンサ素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、圧電トランス素子、圧電振動子等として利用することができる。

また、より感度の優れた圧電センサ特性又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電 $d_{31}$ 定数は40pm/V以上であることが好ましい。さらに好ましくは80pm/V以上がよい。さらに好ましくは、上記圧電 $d_{31}$ 定数は100pm/V以上がよい。

また、上記キュリー温度Tcは250°C以上であることがより好ましい。

#### 【0038】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 $g_{31}$ 定数が $7 \times 10^{-3} \text{ mVm/N}$ 以上で、かつキュリー温度Tcが200°C以上であることが好ましい（請求項13）。

この場合には、温度100°Cを超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物を昇圧比の優れた圧電トランス、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

また、さらに昇圧比の優れたものを得るために、上記圧電 $g_{31}$ 定数は $10 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$ 以上であることがより好ましい。

また、上記キュリー温度Tcは250°C以上であることがより好ましい。

#### 【0039】

次に、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数Kpが0.3以上で、かつキュリー温度Tcが200°C以上であることが好ましい（請求項14）。

この場合には、温度100°Cを超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物を機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電アクチュエータ素子、圧電振動子、センサ素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子等として利用することができる。

また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るために、上記電気機械結合係数Kpは0.34以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、0.4以上がよい。

また、上記キュリー温度Tcは250°C以上であることがより好ましい。

#### 【0040】

次に、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が0.09以下で、かつキュリー温度T<sub>c</sub>が200℃以上であることが好ましい（請求項15）。

この場合には、温度100℃を超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

また、上記誘電損失は0.035以下であることがより好ましい。

また、上記キュリー温度T<sub>c</sub>は250℃以上であることがより好ましい。

#### 【0041】

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電d<sub>31</sub>定数が30pm/V以上で、かつ電気機械結合係数K<sub>P</sub>が0.3以上で、かつキュリー温度T<sub>c</sub>が200℃以上であることが好ましい（請求項16）。

この場合には、上記圧電磁器組成物を、温度100℃を超える高温度環境下において使用することができ、感度及び機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れたものとすることができます。

また、より感度の優れた圧電センサ特性、又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電d<sub>31</sub>定数は40pm/V以上であることがより好ましい。また、上記電気機械結合係数K<sub>P</sub>は、0.34以上であることがより好ましい。

#### 【0042】

また、上記第3の発明（請求項18）において、上記リチウムを含有する化合物としては、例えばLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, LiNO<sub>3</sub>, LiOH等がある。また、上記ナトリウムを含有する化合物としては、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>等がある。

#### 【0043】

また、上記カリウムを含有してなる化合物としては、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>等がある。また、上記ニオブを含有してなる化合物としては、例えばNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbO<sub>2</sub>等がある。また、上記タンタルを含有してなる化合物としては、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等がある。また、上記アンチモンを含有してなる化合物としては、例えばSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等がある。

## 【0044】

次に、上記リチウムを含有する化合物は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ であり、ナトリウムを含有してなる化合物は $\text{Na}_2\text{CO}_3$ であり、カリウムを含有してなる化合物は $\text{K}_2\text{CO}_3$ であり、ニオブを含有してなる化合物は $\text{Nb}_2\text{O}_5$ であり、タンタールを含有してなる化合物は $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、アンチモンを含有してなる化合物は $\text{Sb}_2\text{O}_5$ または $\text{Sb}_2\text{O}_3$ であることが好ましい（請求項19）。

この場合には、上記圧電磁器組成物を容易に作製することができる。

## 【0045】

次に、上記第4の発明（請求項20）において、上記圧電素子としては、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等がある。

## 【0046】

次に、上記第5の発明（請求項21）において、上記誘電素子としては、例えばコンデンサ、積層コンデンサ等がある。

## 【0047】

## 【実施例】

## (実施例)

次に、本発明の実施例にかかる圧電磁器組成物について説明する。

本例では、上記圧電磁器組成物を製造し、その特性を測定する。

本例の圧電磁器組成物は、一般式 $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$ で表され、かつ $x, y, z, w$ がそれぞれ $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2$ の組成範囲にある。

## 【0048】

以下、本例の圧電磁器組成物の製造方法につき説明する。

まず、圧電磁器組成物の原料として、純度99%以上の高純度の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ を準備した。

これらの原料を上記一般式 $\{\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}(\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z\text{Sb}_w)\text{O}_3$

w)  $O_3$ において、x, y, z, wが $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$ となるような化学量論比にて混合した。

#### 【0049】

ここで、後述する表1～表5に示すごとく、xとしては、 $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20$ となるようにした。

また、yとしては、 $y = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ となるようにした。

また、zとしては、 $z = 0.002, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22, 0.30$ となるようにした。

また、wとしては、 $w = 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$ となるようにした。

そして、各化学量論組成になるように配合した原料をボールミルによりアセットン中に24時間混合して混合物を作製した。

#### 【0050】

次に、この混合物を750℃にて5時間仮焼し、この仮焼後の混合物をボールミルにて24時間粉碎した。続いて、バインダーとしてポリビニールブチラールを添加し、造粒した。

造粒後の粉体を圧力 $2\text{ton/cm}^2$ にて、直径18mm, 厚さ1mmの円盤状に加圧成形し、この成形体を1000～1300℃にて1時間焼成し、焼成体を作製した。なお、このときの焼成温度は、1000℃～1300℃の間で最大密度になる温度を選定した。また、上記焼成体は、すべて相対密度98%以上に緻密化されていた。

#### 【0051】

次に、焼成後の各焼成体の両面を平行研磨し、円形研磨した後、この円盤試料の両面にスパッタ法により金電極を設けた。そして、100℃のシリコーンオイル中にて $1\sim5\text{kV/mm}$ の直流電圧を10分間電極間に印加し、厚み方向に分極を施して圧電磁器組成物とした。

このようにして、161種類の化学量論組成を有する圧電磁器組成物（試料1

～161)を作製した。各試料の化学組成比を表1～表5に示す。

#### 【0052】

また、本例では、上記圧電磁器組成物の優れた特性を明らかにするため、以下のようにして比較品を作製した。

まず、比較品の原料として、純度99%以上の高純度の $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ 及び $Nb_2O_5$ を準備した。

これらの原料と一般式( $K_{0.5}Na_{0.5}$ ) $Nb_2O_3$ となるような化学量論比にて、混合し、ボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を得た。

この混合物を上記試料1～161と同様にして、仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、比較品とした。

#### 【0053】

次に、上記試料1～161及び比較品について、圧電 $d_{31}$ 定数、圧電 $g_{31}$ 定数、電気機械結合係数 $K_p$ 、キュリー温度 $T_c$ 、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ 、誘電損失 $tan\delta$ を測定した。

#### 【0054】

ここで圧電 $d_{31}$ 定数、圧電 $g_{31}$ 定数及び電気機械結合係数 $K_p$ は、インピーダンスアナライザーを用いて共振一反共振法により測定した。

また、誘電損失及び比誘電率は、インピーダンスアナライザーを用いて、測定周波数1kHzにて測定した。

また、キュリー温度 $T_c$ は、比誘電率が最も高いときの温度をもってキュリー温度 $T_c$ とした。

その結果を表6～表10に示す。

#### 【0055】

また、上記試料2, 4, 5, 8, 15, 16, 31～34, 40, 41, 48, 49, 71, 72, 74, 75, 79, 80, 81, 88～90, 103, 104, 107, 110, 112, 115, 118, 119, 123～129, 133, 134, 136～140, 143, 145, 151, 152及び比較品について、誘電損失の長期安定性を測定した。

#### 【0056】

上記誘電損失の長期安定性の測定方法としては、まず、上記分極後の試料及び比較品の誘電損失  $\tan \delta$  を上記と同様にインピーダンスアナライザーを用いて、測定周波数 1 kHz にて測定して、これを初期  $\tan \delta$ とした。さらに、分極から 50 日、100 日、又は 200 日経過後の誘電損失  $\tan \delta$  を測定し、初期  $\tan \delta$  の値と比較することにより、誘電損失の長期安定性を評価した。

その結果を表 1-1～表 1-2 に示す。

【0057】

【表1】

(表1)

	x	y	z	w
試料1	0	0.5	0.002	0.02
試料2	0.02	0.5	0.002	0.02
試料3	0.04	0.5	0.002	0.02
試料4	0.06	0.5	0.002	0.02
試料5	0.08	0.5	0.002	0.02
試料6	0.1	0.5	0.002	0.02
試料7	0	0.5	0.1	0.02
試料8	0.02	0.5	0.1	0.02
試料9	0.04	0.5	0.1	0.02
試料10	0.06	0.5	0.1	0.02
試料11	0.08	0.5	0.1	0.02
試料12	0.1	0.5	0.1	0.02
試料13	0.15	0.5	0.1	0.02
試料14	0.2	0.5	0.1	0.02
試料15	0	0.5	0.2	0.02
試料16	0.02	0.5	0.2	0.02
試料17	0.04	0.5	0.2	0.02
試料18	0.06	0.5	0.2	0.02
試料19	0.08	0.5	0.2	0.02
試料20	0.1	0.5	0.2	0.02
試料21	0.15	0.5	0.2	0.02
試料22	0.2	0.5	0.2	0.02
試料23	0	0.5	0.3	0.02
試料24	0.02	0.5	0.3	0.02
試料25	0.04	0.5	0.3	0.02
試料26	0.06	0.5	0.3	0.02
試料27	0.08	0.5	0.3	0.02
試料28	0.1	0.5	0.3	0.02
試料29	0.15	0.5	0.3	0.02
試料30	0.2	0.5	0.3	0.02

【0058】

【表2】

(表2)

	x	y	z	w
試料3 1	0	0.5	0.002	0.04
試料3 2	0.02	0.5	0.002	0.04
試料3 3	0.04	0.5	0.002	0.04
試料3 4	0.06	0.5	0.002	0.04
試料3 5	0.08	0.5	0.002	0.04
試料3 6	0.1	0.5	0.002	0.04
試料3 7	0.15	0.5	0.002	0.04
試料3 8	0.2	0.5	0.002	0.04
試料3 9	0	0.5	0.1	0.04
試料4 0	0.02	0.5	0.1	0.04
試料4 1	0.04	0.5	0.1	0.04
試料4 2	0.06	0.5	0.1	0.04
試料4 3	0.08	0.5	0.1	0.04
試料4 4	0.1	0.5	0.1	0.04
試料4 5	0.15	0.5	0.1	0.04
試料4 6	0.2	0.5	0.1	0.04
試料4 7	0	0.5	0.2	0.04
試料4 8	0.02	0.5	0.2	0.04
試料4 9	0.04	0.5	0.2	0.04
試料5 0	0.06	0.5	0.2	0.04
試料5 1	0.08	0.5	0.2	0.04
試料5 2	0.1	0.5	0.2	0.04
試料5 3	0.15	0.5	0.2	0.04
試料5 4	0.2	0.5	0.2	0.04
試料5 5	0	0.5	0.3	0.04
試料5 6	0.02	0.5	0.3	0.04
試料5 7	0.04	0.5	0.3	0.04
試料5 8	0.06	0.5	0.3	0.04
試料5 9	0.08	0.5	0.3	0.04
試料6 0	0.1	0.5	0.3	0.04
試料6 1	0.15	0.5	0.3	0.04
試料6 2	0.2	0.5	0.3	0.04

【0059】

【表3】

(表3)

	x	y	z	w
試料63	0	0.5	0.4	0.04
試料64	0.02	0.5	0.4	0.04
試料65	0.04	0.5	0.4	0.04
試料66	0.06	0.5	0.4	0.04
試料67	0.08	0.5	0.4	0.04
試料68	0.1	0.5	0.4	0.04
試料69	0.15	0.5	0.4	0.04
試料70	0.2	0.5	0.4	0.04
試料71	0	0.5	0.002	0.06
試料72	0.02	0.5	0.002	0.06
試料73	0.04	0.5	0.002	0.06
試料74	0.06	0.5	0.002	0.06
試料75	0.08	0.5	0.002	0.06
試料76	0.1	0.5	0.002	0.06
試料77	0.15	0.5	0.002	0.06
試料78	0.2	0.5	0.002	0.06
試料79	0	0.5	0.1	0.06
試料80	0.02	0.5	0.1	0.06
試料81	0.04	0.5	0.1	0.06
試料82	0.06	0.5	0.1	0.06
試料83	0.08	0.5	0.1	0.06
試料84	0.1	0.5	0.1	0.06
試料85	0.15	0.5	0.1	0.06
試料86	0.2	0.5	0.1	0.06
試料87	0	0.5	0.2	0.06
試料88	0.02	0.5	0.2	0.06
試料89	0.04	0.5	0.2	0.06
試料90	0.06	0.5	0.2	0.06
試料91	0.08	0.5	0.2	0.06
試料92	0.1	0.5	0.2	0.06
試料93	0.15	0.5	0.2	0.06
試料94	0.2	0.5	0.2	0.06

【0060】

【表4】

(表4)

	x	y	z	w
試料95	0	0.5	0.3	0.06
試料96	0.02	0.5	0.3	0.06
試料97	0.04	0.5	0.3	0.06
試料98	0.06	0.5	0.3	0.06
試料99	0.08	0.5	0.3	0.06
試料100	0.1	0.5	0.3	0.06
試料101	0.15	0.5	0.3	0.06
試料102	0.2	0.5	0.3	0.06
試料103	0.02	0.5	0.12	0.04
試料104	0.04	0.5	0.12	0.04
試料105	0.06	0.5	0.12	0.04
試料106	0.02	0.5	0.14	0.04
試料107	0.04	0.5	0.14	0.04
試料108	0.06	0.5	0.14	0.04
試料109	0.02	0.5	0.16	0.04
試料110	0.04	0.5	0.16	0.04
試料111	0.06	0.5	0.16	0.04
試料112	0.02	0.5	0.18	0.04
試料113	0.04	0.5	0.18	0.04
試料114	0.01	0.5	0.2	0.04
試料115	0.03	0.5	0.2	0.04
試料116	0.02	0.5	0.22	0.04
試料117	0.04	0.5	0.22	0.04
試料118	0.02	0.5	0.08	0.05
試料119	0.04	0.5	0.08	0.05
試料120	0.06	0.5	0.08	0.05
試料121	0.02	0.5	0.1	0.05
試料122	0.04	0.5	0.1	0.05
試料123	0.06	0.5	0.1	0.05
試料124	0.02	0.5	0.12	0.05
試料125	0.04	0.5	0.12	0.05
試料126	0.06	0.5	0.12	0.05
試料127	0.02	0.5	0.14	0.05
試料128	0.04	0.5	0.14	0.05
試料129	0.06	0.5	0.14	0.05

【0061】

【表5】

(表5)

	x	y	z	w
試料130	0.02	0.5	0.16	0.05
試料131	0.04	0.5	0.16	0.05
試料132	0.06	0.5	0.16	0.05
試料133	0.02	0.5	0.08	0.06
試料134	0.04	0.5	0.08	0.06
試料135	0.06	0.5	0.08	0.06
試料136	0.03	0.5	0.1	0.06
試料137	0.05	0.5	0.1	0.06
試料138	0.02	0.5	0.12	0.06
試料139	0.04	0.5	0.12	0.06
試料140	0.06	0.5	0.12	0.06
試料141	0.02	0.5	0.14	0.06
試料142	0.04	0.5	0.14	0.06
試料143	0.06	0.5	0.14	0.06
試料144	0.02	0.5	0.16	0.06
試料145	0.04	0.5	0.16	0.06
試料146	0.06	0.5	0.16	0.06
試料147	0.02	0.5	0.08	0.07
試料148	0.04	0.5	0.08	0.07
試料149	0.06	0.5	0.08	0.07
試料150	0.02	0.5	0.1	0.07
試料151	0.04	0.5	0.1	0.07
試料152	0.06	0.5	0.1	0.07
試料153	0.02	0.5	0.12	0.07
試料154	0.04	0.5	0.12	0.07
試料155	0.04	0	0.1	0.06
試料156	0.04	0.2	0.1	0.06
試料157	0.04	0.4	0.1	0.06
試料158	0.04	0.5	0.1	0.06
試料159	0.04	0.6	0.1	0.06
試料160	0.04	0.8	0.1	0.06
試料161	0.04	1	0.1	0.06
比較例	0	0.5	0	0

【0062】

【表6】

(表6)

	$d_{31}$ (pm/V)	Kp	$g_{31}$ ( $\times 10^{-3} \text{Vm/N}$ )	$\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$	$\tan \delta$	Tc (°C)
試料1	52.1	0.463	12.1	486	0.032	369
試料2	52.9	0.444	11.3	526	0.046	394
試料3	69.0	0.451	10.2	810	0.040	398
試料4	84.3	0.457	8.7	1092	0.072	430
試料5	72.5	0.411	7.5	1090	0.099	441
試料6	49.6	0.291	5.0	1122	0.041	453
試料7	39.2	0.360	10.0	1193	0.026	244
試料8	66.4	0.446	9.5	786	0.040	335
試料9	88.9	0.463	8.3	1209	0.037	355
試料10	83.0	0.468	8.3	1124	0.040	374
試料11	66.4	0.404	7.3	1028	0.089	385
試料12	50.5	0.355	7.1	825	0.062	396
試料13	38.2	0.284	5.8	739	0.059	407
試料14	25.2	0.200	4.7	607	0.042	413
試料15	58.6	0.346	6.1	1090	0.037	218
試料16	84.0	0.450	7.5	1272	0.036	292
試料17	87.2	0.444	7.6	1290	0.029	270
試料18	67.9	0.428	7.7	996	0.029	316
試料19	53.4	0.389	7.5	809	0.047	331
試料20	45.1	0.341	6.6	775	0.029	330
試料21	33.6	0.275	5.8	651	0.025	343
試料22	28.7	0.226	4.8	679	0.129	352
試料23	13.0	0.076	1.2	1489	0.107	192
試料24	33.8	0.160	2.6	1454	0.048	214
試料25	63.8	0.368	5.9	1213	0.022	227
試料26	56.7	0.382	6.8	947	0.041	248
試料27	45.8	0.339	6.4	812	0.092	269
試料28	41.5	0.310	5.8	812	0.116	276
試料29	29.8	0.230	5.3	641	0.129	296
試料30	22.9	0.179	3.9	661	0.116	296

【0063】

【表7】

(表7)

	$d_{31}$ (pm/V)	Kp	$g_{31}$ ( $\times 10^{-3} \text{Vm/N}$ )	$\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$	$\tan \delta$	Tc (°C)
試料3 1	86.2	0.623	16.2	603	0.032	330
試料3 2	62.9	0.478	12.7	559	0.050	346
試料3 3	65.3	0.433	9.2	798	0.059	370
試料3 4	99.8	0.484	8.0	1407	0.086	384
試料3 5	61.7	0.363	6.6	1057	0.040	399
試料3 6	55.8	0.344	6.3	1008	0.095	407
試料3 7	42.2	0.282	5.5	873	0.129	437
試料3 8	26.6	0.194	4.2	706	0.138	448
試料3 9	74.8	0.452	6.6	1275	0.029	275
試料4 0	85.4	0.465	9.5	1233	0.035	292
試料4 1	96.1	0.452	7.8	1389	0.026	309
試料4 2	76.8	0.426	7.2	1204	0.019	328
試料4 3	58.7	0.355	6.4	1043	0.031	337
試料4 4	52.9	0.342	6.0	1000	0.057	347
試料4 5	35.9	0.250	4.8	851	0.085	358
試料4 6	39.4	0.274	5.2	849	0.082	361
試料4 7	81.0	0.440	8.1	1133	0.025	209
試料4 8	108.0	0.452	7.0	1907	0.028	231
試料4 9	88.9	0.440	7.0	1437	0.018	252
試料5 0	67.7	0.416	7.0	1091	0.020	272
試料5 1	53.7	0.355	6.3	956	0.017	280
試料5 2	46.4	0.323	5.8	907	0.034	289
試料5 3	31.3	0.231	4.5	790	0.039	302
試料5 4	27.5	0.214	4.4	713	0.033	319
試料5 5	55.0	0.321	2.7	2274	0.023	140
試料5 6	81.6	0.341	4.2	2199	0.026	168
試料5 7	70.5	0.370	5.4	1478	0.019	196
試料5 8	62.3	0.376	7.0	1098	0.021	212
試料5 9	46.1	0.322	5.5	944	0.024	225
試料6 0	36.6	0.269	4.7	874	0.019	232
試料6 1	23.7	0.185	3.5	776	0.023	247
試料6 2	20.4	0.164	3.3	700	0.035	260

【0064】

【表8】

(表8)

	$d_{31}$ (pm/V)	Kp	$g_{31}$ ( $\times 10^{-3}$ Vm/N)	$\epsilon_{33T}/\epsilon_0$	$\tan \delta$	Tc (°C)
試料6 3	4.9	0.080	0.2	3625	0.085	76
試料6 4	19.9	0.080	0.8	2656	0.032	104
試料6 5	34.8	0.179	8.0	1687	0.026	132
試料6 6	36.3	0.223	3.2	1269	0.023	150
試料6 7	41.0	0.288	4.8	972	0.018	173
試料6 8	30.1	0.226	3.8	889	0.019	177
試料6 9	22.3	0.178	3.3	757	0.016	199
試料7 0	16.1	0.129	2.5	719	0.018	201
試料7 1	66.3	0.452	9.7	769	0.040	289
試料7 2	66.8	0.435	9.2	819	0.036	307
試料7 3	86.9	0.476	8.8	1121	0.035	326
試料7 4	104.0	0.502	8.4	1399	0.018	341
試料7 5	78.9	0.400	7.3	1386	0.136	365
試料7 6	71.2	0.397	7.0	1146	0.073	389
試料7 7	67.9	0.388	7.0	1094	0.040	386
試料7 8	40.6	0.287	5.5	849	0.040	400
試料7 9	61.4	0.311	5.1	1358	0.040	227
試料8 0	85.1	0.425	7.0	1414	0.035	253
試料8 1	114.9	0.494	7.1	1841	0.027	272
試料8 2	83.6	0.444	7.0	1358	0.017	290
試料8 3	66.0	0.387	6.4	1159	0.029	306
試料8 4	54.8	0.344	6.1	1021	0.027	318
試料8 5	40.1	0.283	5.4	845	0.040	351
試料8 6	26.2	0.200	4.1	721	0.056	371
試料8 7	38.4	0.152	3.7	1175	0.037	166
試料8 8	90.6	0.346	4.4	2305	0.030	192
試料8 9	83.3	0.384	5.3	1769	0.021	216
試料9 0	68.2	0.389	5.9	1298	0.020	233
試料9 1	50.0	0.318	5.3	1060	0.018	247
試料9 2	40.5	0.272	4.7	980	0.017	249
試料9 3	32.7	0.238	4.7	784	0.025	288
試料9 4	24.4	0.181	3.5	797	0.092	296

【0065】

【表9】

(表9)

	$d_{31}$ (pm/V)	Kp	$g_{31}$ ( $\times 10^{-3}$ Vm/N)	$\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$	$\tan \delta$	Tc (°C)
試料95	0.0	0.000	0.0	3058	0.110	105
試料96	16.7	0.061	0.8	2422	0.065	130
試料97	54.8	0.258	3.5	1786	0.025	156
試料98	48.5	0.277	4.1	1351	0.022	173
試料99	38.6	0.245	3.8	1161	0.022	186
試料100	33.8	0.221	3.4	1109	0.022	188
試料101	26.9	0.200	3.8	803	0.024	248
試料102	22.7	0.184	3.8	670	0.023	252
試料103	73.5	0.426	7.9	1050	0.031	280
試料104	92.1	0.447	7.2	1453	0.024	302
試料105	80.9	0.452	7.7	1190	0.029	273
試料106	84.7	0.468	8.3	1150	0.030	265
試料107	99.4	0.480	7.7	1466	0.016	289
試料108	73.1	0.429	7.4	1122	0.014	307
試料109	90.7	0.449	7.3	1406	0.032	253
試料110	104.3	0.483	7.4	1597	0.019	276
試料111	72.3	0.428	7.3	1127	0.038	291
試料112	101.9	0.445	6.7	1715	0.030	245
試料113	89.0	0.425	6.7	1503	0.017	265
試料114	115.2	0.449	6.4	2024	0.024	221
試料115	113.4	0.488	7.3	1748	0.021	243
試料116	84.1	0.398	6.8	1393	0.035	221
試料117	89.2	0.436	6.5	1552	0.017	243
試料118	70.3	0.429	8.0	988	0.043	281
試料119	97.0	0.466	7.5	1458	0.022	297
試料120	86.5	0.461	7.4	1314	0.040	317
試料121	70.5	0.403	7.2	1099	0.033	266
試料122	107.2	0.473	7.1	1698	0.022	290
試料123	82.3	0.447	7.3	1276	0.056	309
試料124	74.3	0.416	7.4	1140	0.031	258
試料125	123.6	0.548	8.4	1665	0.024	273
試料126	75.2	0.422	7.0	1218	0.020	295
試料127	79.7	0.406	7.2	1396	0.034	248
試料128	103.9	0.469	7.0	1688	0.018	270
試料129	77.3	0.445	7.4	1183	0.012	286

【0066】

【表10】

(表10)

	$d_{31}$ (pm/V)	Kp	$g_{31}$ ( $\times 10^{-3}$ Vm/N)	$\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$	$\tan \delta$	$T_c$ (°C)
試料130	96.5	0.434	7.1	1527	0.033	236
試料131	97.8	0.444	6.4	1722	0.018	253
試料132	74.4	0.428	6.9	1211	0.030	274
試料133	68.8	0.380	6.6	1177	0.033	264
試料134	107.5	0.487	7.1	1708	0.030	278
試料135	81.1	0.425	6.6	1381	0.022	294
試料136	105.1	0.454	7.1	1738	0.027	259
試料137	92.5	0.463	7.0	1497	0.014	280
試料138	87.8	0.416	7.1	1392	0.033	236
試料139	107.4	0.478	7.0	1740	0.020	260
試料140	79.9	0.434	6.9	1302	0.022	273
試料141	86.8	0.402	6.4	1527	0.032	226
試料142	95.5	0.431	6.1	1759	0.019	247
試料143	75.8	0.422	6.8	1250	0.013	265
試料144	106.6	0.438	6.3	1921	0.030	215
試料145	100.6	0.444	6.4	1761	0.016	234
試料146	70.1	0.397	6.4	1240	0.014	250
試料147	82.1	0.425	6.9	1349	0.035	240
試料148	107.5	0.447	6.2	1955	0.022	265
試料149	90.3	0.448	6.7	1532	0.028	278
試料150	85.3	0.416	6.4	1506	0.034	228
試料151	111.1	0.458	6.1	2053	0.022	256
試料152	78.5	0.404	6.1	1464	0.026	265
試料153	78.0	0.357	5.1	1725	0.037	217
試料154	111.5	0.457	6.0	2100	0.024	235
試料155	49.1	0.251	4.2	1326	0.000	286
試料156	49.6	0.291	5.0	1122	0.041	270
試料157	77.2	0.381	6.3	1393	0.026	300
試料158	114.9	0.494	7.1	1841	0.027	272
試料159	60.1	0.276	4.3	1581	0.023	270
試料160	22.7	0.242	7.2	355	0.028	264
試料161	18.0	0.222	7.5	301	0.027	265
比較例	37.6	0.334	9.9	429	0.036	415

【0067】

【表11】

(表11)

	初期 tan δ	50日後 tan δ	100日後 tan δ	200日後 tan δ
試料2	0.046		0.132	
試料4	0.072		0.253	
試料5	0.099		0.432	
試料8	0.040			0.053
試料15	0.037		0.038	
試料16	0.036		0.036	
試料31	0.032		0.041	
試料32	0.050		0.050	
試料33	0.059			0.088
試料34	0.086			0.141
試料40	0.035			0.033
試料41	0.026			0.023
試料48	0.028			0.029
試料49	0.018			0.017
試料71	0.040		0.040	
試料72	0.036		0.046	
試料74	0.018		0.020	
試料75	0.056		0.130	
試料79	0.038			0.035
試料80	0.035			0.042
試料81	0.027			0.024
試料88	0.030	0.030		
試料89	0.021		0.019	
試料90	0.020		0.044	
試料103	0.031	0.032		
試料104	0.024	0.024		

【0068】

【表12】

(表12)

	初期 $\tan \delta$	50日後 $\tan \delta$	100日後 $\tan \delta$	200日後 $\tan \delta$
試料107	0.016	0.017		
試料110	0.019	0.022		
試料112	0.030	0.029		
試料115	0.021		0.032	
試料118	0.043	0.043		
試料119	0.022	0.020		
試料123	0.056	0.059		
試料124	0.031	0.033		
試料125	0.024	0.020		
試料126	0.020		0.027	
試料127	0.034	0.034		
試料128	0.018	0.021		
試料129	0.012		0.014	
試料133	0.033	0.032		
試料134	0.030	0.030		
試料136	0.027	0.029		
試料137	0.014		0.015	
試料138	0.033		0.031	
試料139	0.020		0.025	
試料140	0.022		0.032	
試料143	0.013		0.012	
試料145	0.016	0.013		
試料151	0.022	0.023		
試料152	0.026	0.020		
比較品	0.036	0.120	0.220	0.250

【0069】

表6～表10より知られるごとく、試料1～13, 15～20, 25～28, 31～37, 39, 44, 46～52, 55～59, 67, 71～85, 87～92, 97～99, 103～159は、比較品より高い圧電 $d_{31}$ 定数を示した。

【0070】

また、試料1～5, 7～12, 15～20, 25～28, 31～36, 39～44, 47～51, 56～58, 71～78, 80～84, 88～90, 103

~154, 157~158は、比較品より高い電気機械結合係数K<sub>P</sub>を示した。

#### 【0071】

また、試料1~159は、430以上という高い比誘電率を示し、比較品よりも優れていた。

また、試料1~5, 7~12, 16~20, 31~34, 40~42, 47~50, 58, 65, 71~77, 80~82, 103~111, 115, 118~130, 134, 136~139, 158, 160~161は、 $7.0 \times 10^{-3}$ 以上という高い圧電d<sub>31</sub>定数を示した。

#### 【0072】

また、試料1~22, 24~54, 58~62, 70~86, 89~94, 101~161は、200°C以上という高いキュリー温度T<sub>C</sub>を示した。

また、試料1~22, 24~26, 31~35, 39~74, 76~94, 96~161は、0.09以下という低い誘電損失tanδを示した。

#### 【0073】

また、表11及び表12より知られるごとく、各試料の誘電損失は、50日、100日、又は200日経過後も、大きく上昇することなく、安定性に優れていた。これに対し、比較品の誘電損失は、50日経過後には初期tanδの3倍、100日経過後には6倍を超えて増加した。また、200日経過後には初期tanδの7倍近くまで増加しており、安定性に問題があった。

#### 【0074】

ここで、圧電d<sub>31</sub>定数に注目すると、表1~表10より知られるごとく、x=0.04, y=0.5, z=0.12, 及びw=0.05(試料125)のとき、圧電d<sub>31</sub>定数は、123.6pm/Vというもっとも高い値を示した。

#### 【0075】

電荷検出型回路或いは電流検出型回路を用いた場合には、一般に上記圧電d<sub>31</sub>定数は、加速度センサ、加重センサ、衝撃センサ及びノックセンサ等の圧電型センサの出力電圧に比例する。その点からみると、圧電d<sub>31</sub>定数が高い圧電磁器組成物ほど電荷センサ出力の大きなセンサ素子を作ることができる。そして、比較品と同等以上の特性を有するセンサ素子を作製するには、少なくとも30pm/

V以上の圧電 $d_{31}$ 定数を有することが好ましいといえる。さらに信号雑音比(S/N比)及び出力電圧を高めて高感度なセンサ素子を作製するためには、上記圧電 $d_{31}$ 定数は80pm/V以上のものがよい。さらに好ましくは100pm/V以上のものがよい。

## 【0076】

また、アクチュエータとして使用する場合には、一般に上記圧電 $d_{31}$ 定数は圧電アクチュエータの発生歪或いは変位量に比例する。その点からみると、圧電 $d_{31}$ 定数が高い圧電磁器組成物ほど発生歪或いは変位量の大きなアクチュエータ素子を作ることができる。そして比較品と同等以上の特性を有するアクチュエータ素子を作製するには、少なくとも30pm/V以上の圧電 $d_{31}$ 定数を有することが好ましいといえる。より好ましくは40pm/V以上がよい。さらに変位量の大きなアクチュエータを作製するためには、上記圧電 $d_{31}$ 定数は80pm/V以上のものがよい。さらに好ましくは100pm/V以上のものがよい。

## 【0077】

また、電気機械結合係数 $K_p$ に注目すると、表1～表10より知られるごとく、 $x = 0$ ,  $y = 0.5$ ,  $z = 0.002$ , 及び $w = 0.04$ (試料31)のとき、電気機械結合係数 $K_p$ は、0.623というもっとも高い値を示した。

## 【0078】

一般に、上記電気機械結合係数 $K_p$ は、圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子等の電気機械エネルギー変換効率に比例する。その点からみると、電気機械結合係数 $K_p$ が高い圧電磁器組成物ほど電気機械エネルギー変換効率の高い圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子を作ることができる。そして、比較品と同等以上の特性を有する圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子を作製するには、少なくとも0.3以上の電気機械結合係数 $K_p$ を有することが好ましいといえる。より好ましくは0.34以上がよい。さらに好ましくは、0.4以上がよい。また、さらに好ましくは0.5以上がよい。

## 【0079】

また、キュリー温度Tcに注目すると、試料1～22, 24～54, 58～6

2, 70~86, 89~94, 101~161の圧電磁器組成物のキュリー温度Tcは, 200°C以上という高い値をとっている。そのため, 上記組成領域にある本例の圧電磁器組成物は, 例えば自動車のエンジン付近等の高温度部においても長時間安定に使用することができるノックセンサ等の高温用のセンサ部品, アクチュエータ部品, 超音波モータ部品等として利用することができる。

また, 上記高温用のセンサ部品, アクチュエータ部品, 超音波モータ部品等としてさらに長時間安定に使用するためには, 上記キュリー温度Tcは, 200°C以上であることが好ましい。さらに好ましくは, 250°C以上のものがよい。

#### 【0080】

また, 圧電g<sub>31</sub>定数に注目すると, 表1~表10より知られるごとく, x=0, y=0.5, z=0.002, 及びw=0.04(試料31)のとき, 圧電g<sub>31</sub>定数は, 16.2×10<sup>-3</sup>Vm/Nというもっとも高い値を示した。

#### 【0081】

圧電g<sub>31</sub>定数は, 上記圧電d<sub>31</sub>定数と同様に, 圧電型センサ, 圧電トランス素子, 超音波モータ素子等の出力電圧に比例する。そのため, 圧電g<sub>31</sub>定数が高い圧電磁器組成物ほど電圧センサ出力の大きなセンサを作ることができる。そして, 比較品と同等以上の特性を有するセンサを作製するには, 少なくとも7×10<sup>-3</sup>Vm/N以上の圧電g<sub>31</sub>定数を有することが好ましいといえる。さらに好ましくは, 10×10<sup>-3</sup>Vm/N以上のものがよい。

#### 【0082】

また, 比誘電率ε<sub>33T</sub>/ε<sub>0</sub>に注目すると, 試料1~159の比誘電率ε<sub>33T</sub>/ε<sub>0</sub>は, 430以上という高い値をとっている。

#### 【0083】

上記比誘電率ε<sub>33T</sub>/ε<sub>0</sub>は, 一般に積層コンデンサ部品等のコンデンサの静電容量に比例する。その点からみると, 上記比誘電率が高い圧電磁器組成物ほど静電容量の大きなコンデンサを作ることができる。コンデンサを作製するためには, 少なくとも400以上の比誘電率を有することが好ましいといえる。また, より好ましくは, 430以上のものがよい。さらに好ましくは, 600以上のものがよい。

## 【0084】

また、誘電損失  $\tan \delta$  に注目すると、試料 1~22, 24~26, 31~35, 39~74, 76~94, 96~161 の誘電損失  $\tan \delta$  は、0.09 以下という低い値をとっている。

## 【0085】

上記誘電損失は、コンデンサ部品等のコンデンサ、圧電超音波モータ、圧電アクチュエータ、圧電トランス等の部品に交流電圧を印加した際に、該部品が損失する熱エネルギーに比例する。その点からみると、上記誘電損失が小さい圧電磁器組成物ほどエネルギー損失の少ないコンデンサ及び発熱の少ない圧電超音波モータ、圧電アクチュエータ、圧電トランスを作製することができる。そして、エネルギー損失の少ない上記部品を作製するためには、0.09 以下の誘電損失を有することが好ましい。さらに好ましくは、0.035 以下のものがよい。

## 【0086】

また、誘電損失の長期安定性注目すると、表11 及び表12 に示すごとく、 $z = 0.002$  即ち  $Ta$  の含有量が非常に少ない試料では長時間大気中に放置されると誘電損失が大きくなるという欠点がある。一方、 $z > 0.002$  及び  $w \neq 0$  の試料においては、長時間大気中に放置されても誘電損失の変化が小さく、また誘電損失の値も 0.09 以下の小さな値を保っている。このように、本発明に示す一般式上記一般式  $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)$  O3において、 $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 < w \leq 0.2$  の組成範囲における本例の圧電磁器組成物の誘電損失  $\tan \delta$  は、長期安定性を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛を含まず、常圧にて焼成が可能であり、圧電  $d_{31}$  定数等の圧電磁器組成物特有の特性のうち少なくとも1つが従来より優れた圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに該圧電磁器組成物を利用した圧電素子及び誘電素子を提供すること。

【解決手段】 一般式  $\{L_i_x (K_{1-y} N a_y)_{1-x}\} (N b_{1-z-w} T a_z S b_w) O_3$  で表され、かつ  $x, y, z, w$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 < z \leq 0.4, 0 < w \leq 0.2$  の組成範囲にあることを特徴とする圧電磁器組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

氏 名 株式会社デンソー

出願人履歴情報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
氏 名 株式会社豊田中央研究所